

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

D-7220
SAH
#2
S-202
J1011 U.S. PTO
10/015678
12/17/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日
Date of Application:

2001年 8月31日

出願番号
Application Number:

特願2001-263614

出願人
Applicant(s):

株式会社島津製作所

2001年11月16日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造

出証番号 出証特2001-3101296

【書類名】 特許願
【整理番号】 K1010374
【提出日】 平成13年 8月31日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G01N 21/61
【発明者】
 【住所又は居所】 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津
 製作所内
 【氏名】 森田 洋造
【発明者】
 【住所又は居所】 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津
 製作所内
 【氏名】 居原田 健志
【特許出願人】
 【識別番号】 000001993
 【氏名又は名称】 株式会社島津製作所
【代理人】
 【識別番号】 100085464
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 野口 繁雄
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 037017
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9110906
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 湿式酸化方式元素分析装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸化反応部に試料と共に酸化試薬が添加され、酸化された測定対象成分を分析部で測定して測定対象成分濃度を求める湿式酸化分解方式の分析装置において、

試料と酸化試薬をそれぞれ前記酸化反応部に供給する動作を制御する制御部を備え、その制御部は試料を前記酸化反応部に供給する前に酸化試薬を前記酸化反応部に供給し、その酸化試薬に含まれる不純物が前記酸化反応部で酸化分解により除去される時間の後に試料を前記酸化反応部に供給するように、試料と酸化試薬の供給を制御するものであることを特徴とする分析装置。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は水に含まれる有機物、窒素化合物、リン化合物等の不純物量を測定する分析装置に関し、特に測定対象の化合物を酸化するのに湿式酸化分解方式を採用した分析装置に関するものである。

分析対象となる試料としては、半導体製造業や医薬品製造業等において、又は原子力発電の冷却等に多く用いられる超純水などが挙げられる。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

湿式酸化分解方式の分析装置において、酸化分解行程では酸化反応器に試料と共に酸化試薬が添加される。一般には酸化試薬にも不純物が含まれているため、測定されるべき試料成分の測定値（真値）と酸化試薬に含まれる不純物に起因するバックグラウンドの和が測定値として得られる。これらは分別不可能であるため、試料を添加せずに酸化試薬のみの測定値（バックグラウンド）を別途測定し、これを前記の測定値から差し引くことにより目的の試料測定値（真値）を得る必要があった。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

ふたつの測定値の引き算によって結果を得るので、試料成分の測定値（真値）が酸化試薬のバックグラウンドに比べて十分に高い場合には問題はないが、超純水の測定のように、とりわけ試料の測定値（真値）が酸化試薬のバックグラウンドより低い場合、測定結果の精度が著しく低下する問題があった。

本発明は試料中の測定対象物濃度が低濃度であっても酸化剤の不純物濃度に妨害されるのを抑えて高精度に測定できるようにすることを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明では、試料測定の前直前に、酸化反応部内で酸化試薬だけを酸化分解する行程を設ける。すなわち、本発明の分析装置は、酸化反応部に試料と共に酸化試薬が添加され、酸化された測定対象成分を分析部で測定して測定対象成分濃度を求める湿式酸化分解方式の分析装置であって、試料と酸化試薬をそれぞれ酸化反応部に供給する動作を制御する制御部を備え、その制御部は試料を酸化反応部に供給する前に酸化試薬を酸化反応部に供給し、その酸化試薬に含まれる不純物が酸化反応部で酸化分解により除去される時間の後に試料を酸化反応部に供給するように、試料と酸化試薬の供給を制御するものであることを特徴としている。

【0005】

【作用】

まず酸化反応部で酸化試薬のみの酸化分解によって酸化試薬に含まれる不純物を除去し、その後に試料を酸化反応部に供給し、不純物が除去された酸化試薬によって試料の酸化分解を行なわせる。試料の酸化分解の結果得られる測定値には酸化試薬に含まれる不純物によるバックグラウンドは含まれていないので、試料成分による真値が得られる。

【0006】

【発明の実施の形態】

図1の測定系統図に基づき一実施例を説明する。これは水中の全有機体炭素（TOC）を測定する装置の例である。

自動試料注入システムは、8ポートロータリーバルブ2とその共通ポートに接続されたシリンジ4からなり、いずれもモータ駆動される。

【0007】

8ポートロータリーバルブ2のそれぞれのポートには、外部の試料水6につながる流路、試料を供給するオートサンプラにつながる流路、酸化反応部12で使用する酸化剤を供給する流路、IC（無機態炭素）スパージャ10で試料水を酸性にするための酸を供給する流路、試料を希釈する希釈水を供給する流路、ICスパージャ10につながる流路、酸化反応部12につながる流路、測定ずみ又は不要な液体を排出するためのドレイン出口につながる流路がそれぞれ接続されている。

【0008】

8はバルブ2とシリンジ4の動作を制御する制御部であり、本発明の特徴をなすものである。

ICスパージャ10には試料と共に酸が供給され、キャリアガスを吹き込まれることにより試料中の無機態炭素化合物を炭酸ガスとして検出部に追い出し、無機態炭素濃度を測定するためのものである。

【0009】

酸化反応部12は図2に内部構造が示されているように、ガラス容器20の中心部にUV（紫外線）ランプ22が設けられ、ガラス容器20の底部から試料、酸化剤及びキャリアガスが供給されるようになっている。ガラス容器20の周囲にはヒータ24が設けられてガラス容器20内の温度を所定の温度に維持できるようになっている。ガラス容器20の上部からは酸化分解されて発生した炭酸ガスがキャリアガスと共に分析部へ導かれる。

キャリアガスはキャリアガス供給口30からガス流量制御部32を経てICスパージャ10と酸化反応部12にそれぞれ供給される。

【0010】

ICスパージャ10と酸化反応部12で発生したガスはキャリアガスと共に、水分を除去する電子クーラーやハロゲン成分を除去するハロゲンスクラバーなどを備えた除湿・ガス処理部40を経てCO₂を検出する非分散型赤外光度計（N

D I R) にてなる赤外線ガス分析部 4 2 に導かれるように流路が接続されている。分析部 4 2 の出力はデータ処理部 4 4 に入力される。データ処理部 4 4 にはキーボード 4 6、ディスプレイ 4 8 及びプリンタ 5 0 が接続されている。

【 0 0 1 1 】

8 ポートロータリーバルブ 2 とシリンジ 4 からなる自動試料注入システムにより、試料を計量採取して I C スパージャ 1 0 や酸化反応部 1 2 に注入したり、それらから排出することができるほか、酸化反応部 1 2 や I C スパージャ 1 0 に酸化剤や酸を定量注入したり排出したり、試料を希釈水で希釈したりすることなどができる。

【 0 0 1 2 】

酸化反応部 1 2 は内部に紫外線ランプを備えているので、これに注入された試料中の有機物は、酸化剤と紫外線の作用により全て酸化され二酸化炭素に変換される。こうして発生した二酸化炭素は、酸化反応部 1 2 に流通しているキャリアガスにより赤外線ガス分析部 4 2 に運ばれ、濃度が測定される。赤外線ガス分析部 4 2 として非分散型赤外光度計を用い、フローセルにより二酸化炭素を測定するので、信号はピーク形状をなし、その面積が濃度に比例する。

既知の有機物を含む標準試料を測定することにより装置を校正し、その校正結果を元に未知試料測定を行なう。

【 0 0 1 3 】

この実施例において、主として制御部 8 が行なう動作を図 3 を参照して順に説明する。

(1) 一定量 (例えば 1.5 mL) の酸化剤を酸化反応部 1 2 に注入する。酸化剤の量は試料中の分析対象物を全て酸化できるように過剰に注入する。

【 0 0 1 4 】

(2) 例えば 9 0 秒待機する。この間に、酸化剤に含まれる有機物は酸化分解されて除去される。赤外線ガス分析部 4 2 にはバックグラウンドのピークが現れるが、これは測定せず、分析装置の画面にも表示しない。

【 0 0 1 5 】

(3) 一定量 (例えば 3 mL) の試料を酸化反応部 1 2 に注入すると同時に、

赤外線ガス分析部 42 でピーク検出を開始し、測定ピークを画面に表示する。

【0016】

(4) ピーク終了後、酸化反応部 12 内の酸化済み試料を酸化剤と共にシリンジ 4 に戻し、ドレインに排出して測定を終了する。

測定ピークは面積演算され、あらかじめ得てある校正結果と比較して濃度が算出される。

【0017】

試料水として半導体製造ラインなどで使用される超純水を測定した結果を図 4 に示す。図 4 は分析部 42 の出力を表したものであり、非分散型赤外光度計により試料セルと参照セルが交互に検出されている。この測定結果には、酸化剤に含まれる不純物濃度が除かれているので、検出された強度は全て試料水中の炭素濃度に該当したものである。

【0018】

同じ試料水を 5 回に分けて測定した結果、それぞれの測定値は 2.31, 2.27, 2.52, 2.47, 2.49 $\mu\text{g/L}$ であった。それらの測定値の平均値は 2.41 $\mu\text{g/L}$ 、標準偏差は 0.11 $\mu\text{g/L}$ である。その結果、2ppb レベルの測定値が、変動係数 4.73% という優れた繰返し性で測定されていることが分かる。

【0019】

この測定値は有機態炭素 (TOC) と無機態炭素 (IC) の合計濃度を表しているので、全有機態炭素 (TOC) 濃度を求めるには IC スパージャ 10 を用いて得られる IC 濃度を引き算すればよい。

実施例は本発明を TOC 計に適用した例であるが、本発明は TOC 以外にも試料水中に微量に含まれる窒素化合物やリン化合物を分析する装置にも適用することができる。

【0020】

【発明の効果】

本発明では、試料が酸化反応部に注入される時点では、すでに酸化反応部内には不純物除去された酸化試薬が入っている。このことにより、試料測定時にはも

はや酸化試薬はバックグラウンドを持たないか、又は極めて低くなるため、酸化試薬に含まれていた不純物の濃度が測定値に加算されることによる影響がなくなる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

一実施例を示す概略構成図である。

【図 2】

同実施例における酸化反応部を示す概略断面図である。

【図 3】

同実施例における主として制御部の動作を示すフローチャート図である。

【図 4】

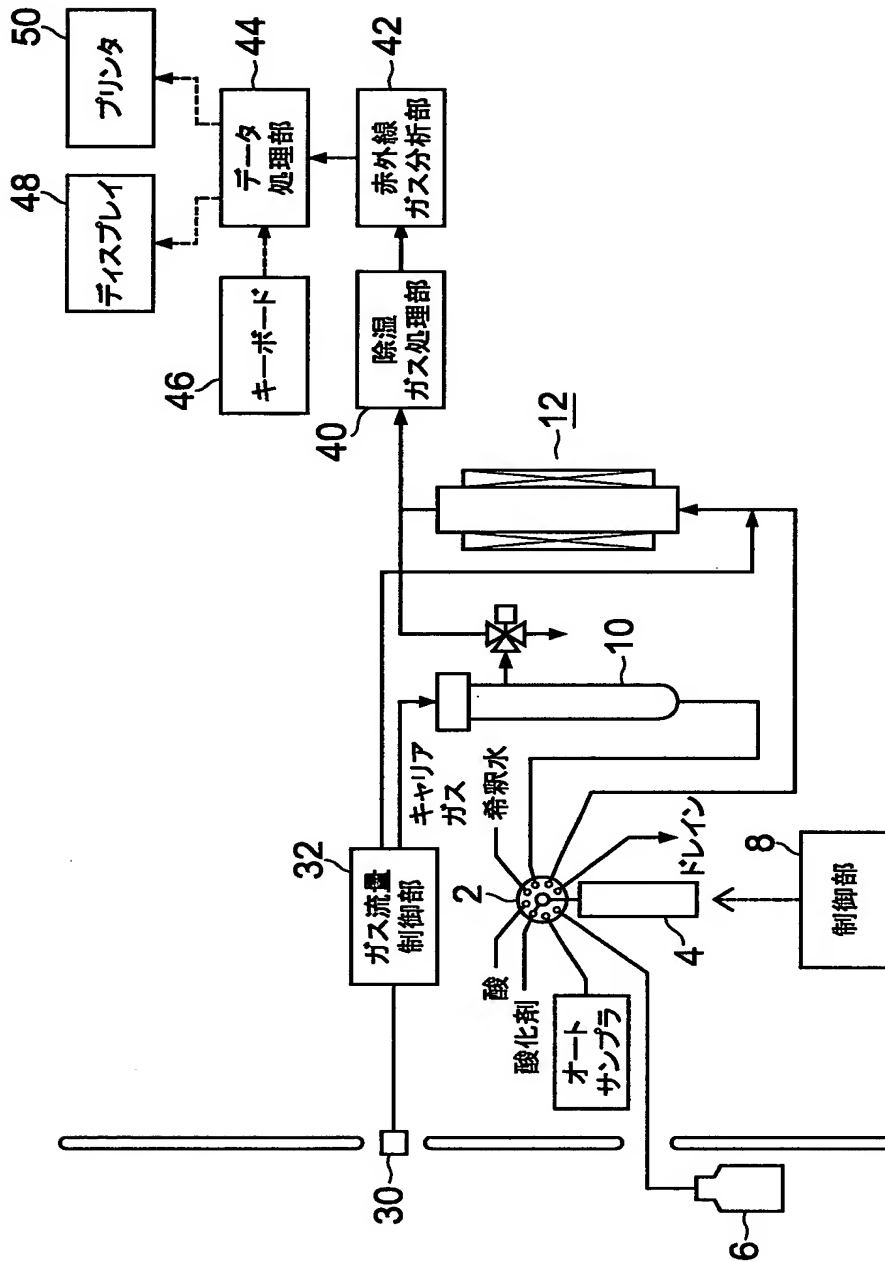
同実施例における赤外線ガス分析部の検出信号を示す波形図である。

【符号の説明】

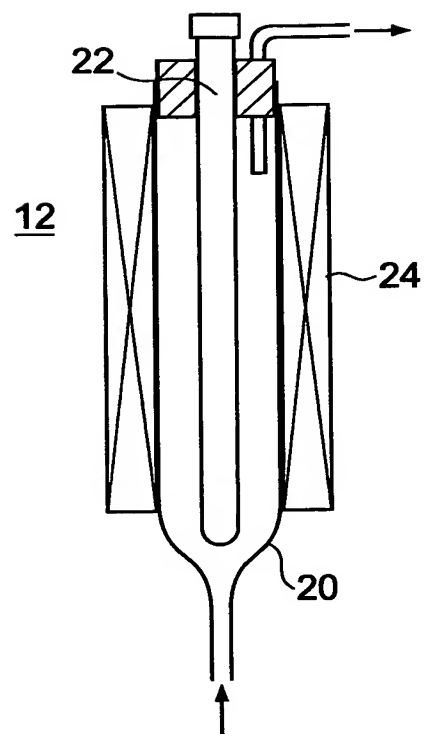
- | | |
|----|--------------|
| 2 | 8ポートロータリーバルブ |
| 4 | シリンジ |
| 8 | 制御部 |
| 10 | ICスパージャ |
| 12 | 酸化反応部 |
| 20 | ガラス容器 |
| 22 | 紫外線ランプ |
| 24 | ヒータ |
| 42 | 赤外線ガス分析部 |

【書類名】 図面

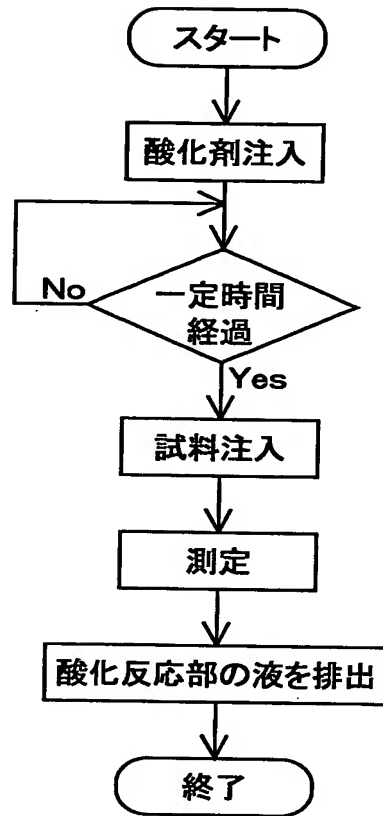
【図 1】



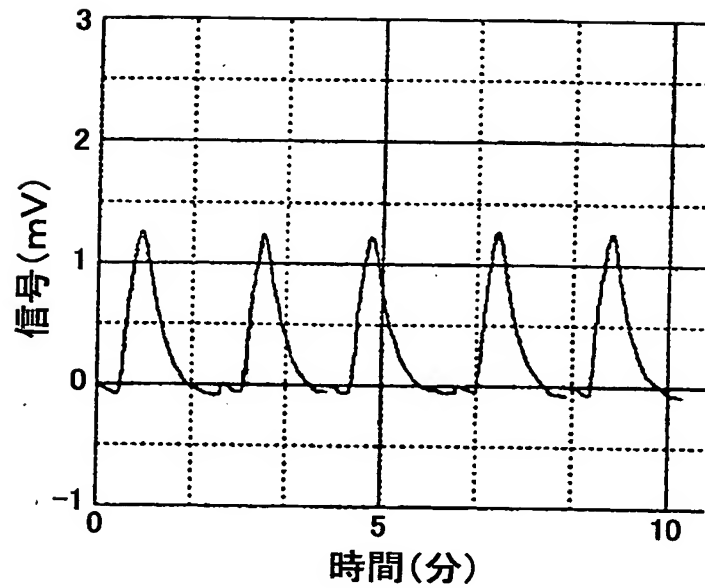
【図 2】



【図3】



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 試料中の測定対象物濃度が低濃度であっても酸化剤の不純物濃度に妨害されるのを抑えて高精度に測定できるようにする。

【解決手段】 酸化反応部 1 2 は内部に紫外線ランプを備えているので、これに注入された試料中の有機物は、酸化剤と紫外線的作用により全て酸化され二酸化炭素に変換される。こうして発生した二酸化炭素は、酸化反応部 1 2 に流通しているキャリアガスにより赤外線ガス分析部 4 2 に運ばれ、濃度が測定される。制御部 8 は、まず酸化剤を酸化反応部 1 2 に注入し、所定時間の酸化反応により酸化剤に含まれる有機物を酸化分解させて除去した後、試料を酸化反応部 1 2 に注入し、赤外線ガス分析部 4 2 でピーク検出を開始する。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001993]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

 [変更理由] 新規登録

 住 所 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地
 氏 名 株式会社島津製作所